

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 37 16 629 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 16 629.8
②2 Anmeldetag: 18. 5. 87
④3 Offenlegungstag: 8. 12. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
G 03 F 7/08

G 03 F 7/28
C 08 L 77/10
C 08 G 73/22
B 23 K 15/00
H 01 L 21/312
// C 08 G 69/32,
C 08 L 78/04,
H 05 K 3/96, G 09 F 9/35

Rechtsanwaltsbüro

J1017 U.S. PTO
10/008796
11/13/01

DE 37 16 629 A 1

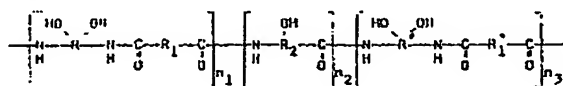
⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:
Ahne, Hellmut, Dipl.-Chem. Dr., 8551 Röttenbach,
DE; Hammerschmidt, Albert, Dipl.-Chem. Dr., 8520
Erlangen, DE

⑤4 Wärmebeständige Positivresists und Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Reliefstrukturen

Photoresists sollen sich insbesondere auch für einen Hochtemperaturaueinsatz eignen. Die neuen Positivresists auf der Basis von Polybenzoxazol-Vorstufen und Diazochinonen sollen nicht nur hochwärmebeständig, sondern auch kostengünstig herstellbar sein und ein hohes Auflösungsvermögen besitzen.

Erfindungsgemäß sind die Polybenzoxazol-Vorstufen Hydroxypolyamide folgender Struktur:



wobei R, R*, R₁, R₁* und R₂ aromatische Gruppen sind, und bezüglich n₁, n₂ und n₃ folgendes gilt:

n₂ = 1 bis 100, n₁ = n₃ = 0, oder
n₁ und n₂ = 1 bis 100, n₃ = 0, oder
n₁, n₂ und n₃ = 1 bis 100

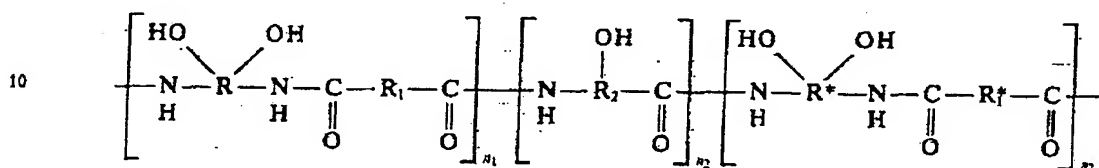
(mit R ≠ R* und/oder R₁ ≠ R₁*).

Chips, bipolare Gate-Arrays und Memories.

DE 37 16 629 A 1

Patentansprüche

1. Wärmebeständige Positivresists auf der Basis von oligomeren und/oder polymeren Polybenzoxazol-Vorstufen und Diazochinonen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polybenzoxazol-Vorstufen Hydroxypolyamide folgender Struktur sind:



- wobei R, R*, R₁, R₁* und R₂ aromatische Gruppen sind, und bezüglich n₁, n₂ und n₃ folgendes gilt:

n₂ = 1 bis 100, n₁ = n₃ = 0, oder
 n₁ und n₂ = 1 bis 100, n₃ = 0, oder
 n₁, n₂ und n₃ = 1 bis 100 (mit R ≠ R* und/oder R₁ ≠ R₁*).

2. Positivresists nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxypolyamide Polykondensationsprodukte aromatischer Amino- und Hydroxycarbonsäuren sind.
 3. Positivresists nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxypolyamide Polykondensationsprodukte von 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure sind.
 4. Positivresists nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diazochinon ein Ester oder ein Amid der 6-Diazo-5(6)-oxo-1-naphthalinsulfonsäure ist.
 5. Positivresists nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Hydroxypolyamid zu Diazochinon zwischen 1 : 20 und 20 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 10 und 10 : 1, liegt.
 6. Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Reliefstrukturen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Positivresist nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in Form einer Schicht oder Folie auf ein Substrat aufgebracht und mit aktinischem Licht durch eine Maske belichtet oder durch Führen eines Licht-, Elektronen- oder Ionenstrahls bestrahlt wird, daß die belichteten bzw. bestrahlten Schicht- oder Folienteile herausgelöst oder abgezogen und die dabei erhaltenen Reliefstrukturen getempert werden.
 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Positivresist in einem organischen Lösungsmittel gelöst auf das Substrat aufgebracht wird.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon verwendet wird.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung ein Haftvermittler und/oder ein Benetzungsmittel zugegeben wird.
 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mittels Schleudertechnik auf das Substrat aufgebracht wird.
 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat aus Glas, Metall, insbesondere Aluminium, Kunststoff oder halbleitendem Material verwendet wird.
 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reliefstrukturen bei einer Temperatur zwischen 200 und 500°C, vorzugsweise zwischen 300 und 400°C, getempert werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wärmebeständige Positivresists auf der Basis von oligomeren und/oder polymeren Polybenzoxazol-Vorstufen und Diazochinonen sowie ein Verfahren zur Herstellung wärmebeständiger Reliefstrukturen aus derartigen Positivresists.

Wärme- bzw. hochwärmebeständige Photoresists werden insbesondere für die kostengünstige direkte Erzeugung strukturierter Isolierschichten benötigt. Die Resistmaterialien bzw. die entsprechenden Reliefstrukturen dürfen sich bei den dabei angewandten hohen Temperaturen nicht zersetzen. Die Reliefstrukturen dürfen sich ferner nicht verformen, wie es beim Erweichen oder Fließen des Polymermaterials geschehen kann, sie müssen vielmehr formstabil sein.

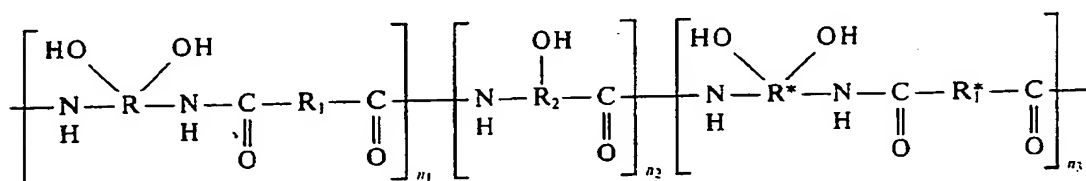
Herkömmliche Positivresists, beispielsweise auf der Basis von Novolaken, sind für einen Hochtemperatureinsatz ungeeignet, da sie dabei erweichen und die Polymerkette abgebaut wird. Hochtemperaturbeständige Negativresists andererseits, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentschriften 23 08 830 und 24 37 348 bekannt sind, unterliegen den Nachteilen, die negativ arbeitenden Photolacken eigen sind, nämlich: negative Planken, relativ lange Belichtungszeiten, relativ geringes Auflösungsvermögen und das Erfordernis der Verwendung ökologisch ungünstiger Entwickler.

Aus der DE-OS 26 31 535 ist ein wärmebeständiger Positivresist auf der Basis Polyamidcarbonsäure/Diazochinon bekannt. Dieser Positivresist weist aber eine Reihe von Nachteilen auf, wie begrenzte Lagerfähigkeit, ungenügende Stabilität gegenüber alkalischen Ätzlösungen und geringen Löslichkeitsunterschied zwischen belichteten und unbelichteten Stellen.

Die vorstehend genannten ungenügenden Eigenschaften treten dann nicht mehr auf, wenn Positivresists auf der Basis von oligomeren und/oder polymeren Vorstufen von Polyoxazolen und Diazochinon verwendet werden (siehe EP-PS 00 23 662). Die Polyoxazol-Vorstufen sind dabei Polykondensationsprodukte aus aromatischen und/oder heterocyclischen Diaminodihydroxyverbindungen und Dicarbonsäurechloriden oder -estern. Bevorzugt werden Vorstufen von Polybenzoxazolen eingesetzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, das Angebot an kostengünstigen hochwärmebeständigen Positivresists auf der Basis von Polybenzoxazol-Vorstufen und Diazochinonen zu erweitern, wobei vor allem auch Positivresists mit einem neuen Eigenschaftsspektrum, insbesondere mit einem hohen Auflösungsvermögen, geschaffen werden soll.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Polybenzoxazol-Vorstufen Hydroxypolyamide folgender Struktur sind:



wobei R, R*, R₁, R₁* und R₂ aromatische Gruppen sind, und bezüglich n₁, n₂ und n₃ folgendes gilt:

n₂ = 1 bis 100, n₁ = n₃ = 0, oder

n₁ und n₂ = 1 bis 100, n₃ = 0, oder

n₁, n₂ und n₃ = 1 bis 100 (mit R ≠ R* und/oder R₁ ≠ R₁*).

Die Hydroxypolyamide der vorstehend genannten Art sind Polykondensationsprodukte, und zwar

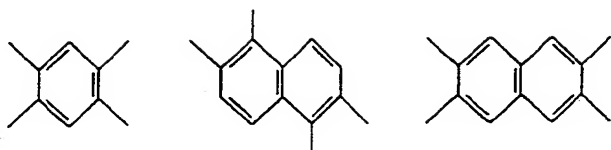
- Homo-Polykondensationsprodukte aromatischer Aminohydroxycarbonsäuren oder
- Co-Polykondensationsprodukte aus aromatischen Diaminodihydroxyverbindungen, aromatischen Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurechloriden und aromatischen Aminohydroxycarbonsäuren.

Bevorzugt werden dabei Homo-Polykondensationsprodukte von Aminohydroxycarbonsäuren. Die Co-Polykondensationsprodukte können - neben den Aminohydroxycarbonsäuren - aus einer oder mehreren Diaminodihydroxyverbindungen und/oder aus einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. -säurechloriden aufgebaut sein.

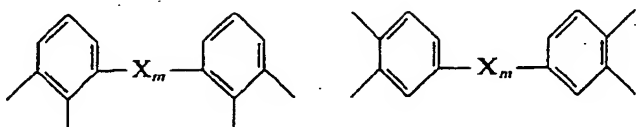
Die erfindungsgemäßen Positivresists zeigen ein hervorragendes Auflösungsvermögen. Ferner sind die in diesen Positivresists enthaltenen Hydroxypolyamide präparativ einfach und kostengünstig herstellbar. So muß bei der Synthese der Homo-Polykondensationsprodukte lediglich von einer einzigen Verbindung ausgegangen werden, nämlich von Aminohydroxycarbonsäuren, die noch dazu kommerziell und kostengünstig verfügbar sind. Homo-Polykondensationsprodukte der genannten Art zeichnen sich darüber hinaus durch einen hohen Hydroxylgehalt aus, was für den Aufbau gut löslicher Positivresists — mit Diazochinon als photoreaktivem Additiv — von Vorteil ist. Bei den Co-Polykondensationsprodukten läßt sich der Hydroxylgehalt durch den Einbau wechselnder Mengen der kleinen hydroxylgruppenhaltigen Monomereinheit gezielt steuern und damit den technologischen Verarbeitungsbedingungen anpassen. Ferner kann durch die Verwendung verschiedenartiger Dicarbonsäuren bzw. -säurechloride und/oder verschiedenartiger Diaminodihydroxyverbindungen in ein- und derselben Polymer-Vorstufe ein spezielles Eigenschaftsspektrum erzeugt werden, insbesondere eine niedrige Feuchteaufnahme und eine gute Löslichkeit.

Die Hydroxypolyamide der vorstehend genannten Art weisen vorzugsweise aromatische Gruppen folgender Struktur auf. R und R* können folgende Bedeutung haben:

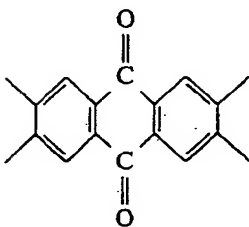
5



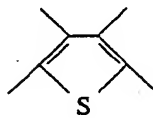
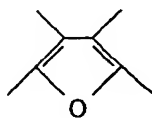
10



15

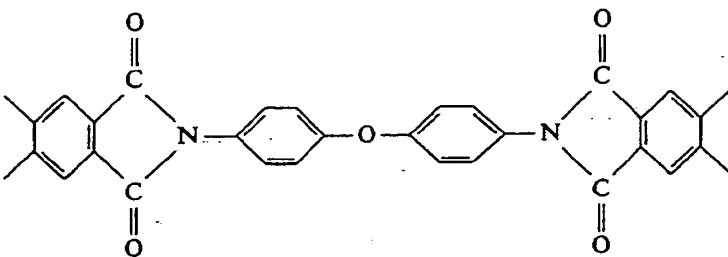


20



und

25

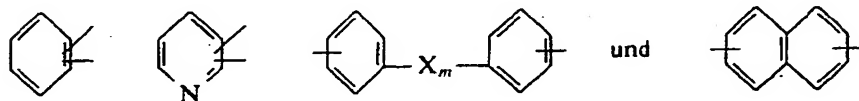


30

35

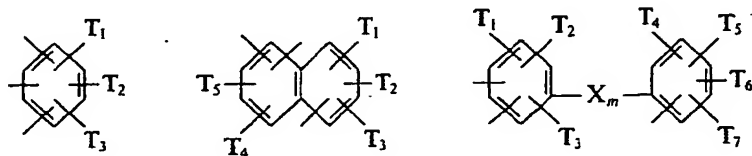
R_1 und R_1^* können folgende Bedeutung haben, wobei H-Atome auch durch Cl oder Br substituiert sein können:

40



R^2 kann folgende Bedeutung haben:

45



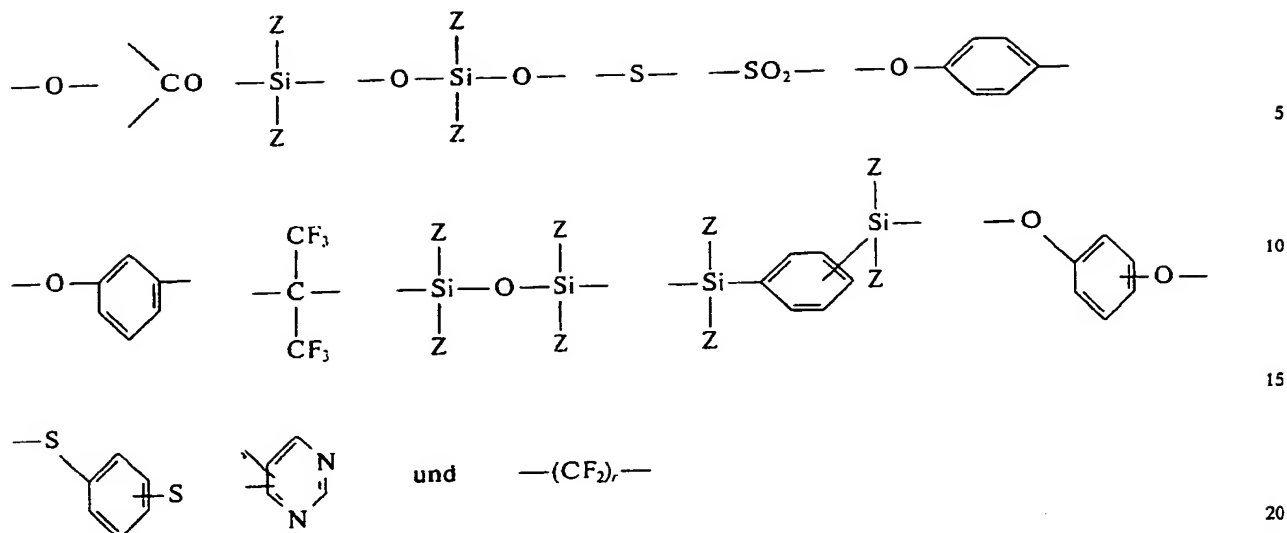
50

55

Dabei bedeuten T_1 bis T_7 H oder Alkyl, $m = 0$ oder 1, und X bedeutet:

60

65



Dabei gilt folgendes:

Z = Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Aryl, und
r = 2 bis 18.

Die Hydroxypolyamide sind aus aromatischen Diaminodihydroxyverbindungen sowie aromatischen Dicarbonsäuren bzw. -säurechloriden und/oder aromatischen Aminohydroxycarbonsäuren aufgebaut. Als Diaminodihydroxyverbindung wird dabei bevorzugt 3,3'-Dihydroxybenzidin eingesetzt. Es können aber auch Isomere dieser Verbindung eingesetzt werden und auch andere hydroxylgruppenhaltige aromatische Diamine, wie 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diamino-diphenylether. Als Dicarbonsäure dient vorzugsweise Isophthalsäure bzw. Isophthalsäuredichlorid, daneben können beispielsweise aber auch Terephthalsäure und Terephthalsäuredichlorid verwendet werden.

Als Aminohydroxycarbonsäure dient vorzugsweise 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure. Einsetzbar sind aber auch folgende Verbindungen: 3-Amino-4-hydroxy-4'-carboxybiphenyl, 4-Amino-3-hydroxy-4'-carboxydiphenylether, 4-Amino-3-hydroxy-4'-carboxybenzo-phenon, 4-Amino-3-hydroxy-4'-carboxydiphenylsulfon und 4-Amino-3-hydroxyphenyl-4'-carboxyphenyl-1.1.1.3.3.3-hexafluorpropan. Ferner können auch Isomere dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Als photoreaktive Additive gelangen in den erfindungsgemäßen Positivresists an sich bekannte lichtempfindliche Diazochinone zum Einsatz, insbesondere o-Chinon- und o-Naphthochinondiazide (siehe dazu EP-PS 00 23 662). Vorzugsweise werden Ester oder Amide der 6-Diazo-5(6)-oxo-1-naphthalinsulfonsäure verwendet, insbesondere der Bisnaphthochinon-[1.2]-diazid-(2)-5-sulfonsäureester von β,β -Bis(4-hydroxyphenyl)-propan. Das Gewichtsverhältnis von Hydroxypolyamid zu Diazochinon liegt dabei vorteilhaft zwischen 1 : 20 und 20 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 10 und 10 : 1.

Zur Herstellung wärmebeständiger Reliefstrukturen wird ein erfindungsgemäßer Positivresist in Form einer Schicht oder Folie auf ein Substrat aufgebracht und mit aktinischem Licht durch eine Maske belichtet oder durch Führen eines Licht-, Elektronen- oder Ionenstrahls bestrahlt. Anschließend werden die belichteten bzw. bestrahlten Schicht- oder Folienteile herausgelöst oder abgezogen, und die dabei erhaltenen Reliefstrukturen werden dann getempert.

Der Photoresist kann vorteilhaft in einem organischen Lösungsmittel gelöst auf das Substrat aufgebracht werden. Als Lösungsmittel wird dabei vorzugsweise N-Methylpyrrolidon verwendet. Daneben können aber auch andere organische Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften zum Einsatz gelangen, wie Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, sowie Gemische der genannten Lösungsmittel.

Die Lösung, der vorteilhaft Zusätze zur Verbesserung der Haftung und/oder der Benetzung zugegeben werden können, wird vorzugsweise mittels der Schleudertechnik auf das Substrat aufgebracht. Daneben können aber auch andere Beschichtungsmethoden, wie Tauchen, Sprühen, Bürsten oder Rollen, angewendet werden. Im übrigen können Haftvermittler bzw. Benetzungsmittel auch - vor dem Aufbringen der Lösung - direkt auf das Substrat aufgebracht werden. Das Substrat selbst ist vorzugsweise aus Glas, aus Metall, insbesondere Aluminium, aus Kunststoff oder aus halbleitendem Material.

Die Konzentration der Resistlösung wird so eingestellt, daß Schichtstärken von 0,01 μm bis einige 100 μm erzeugt werden können. Es hat sich gezeigt, daß beispielsweise beim Schleuderbessichten 300 bis 10 000 U/min für die Dauer von 1 bis 100 s geeignet sind, um eine gleichmäßige und gute Oberflächenqualität zu erzielen.

Nach dem Aufbringen der Lösung auf das Substrat wird das Lösungsmittel entfernt, d. h. es wird getrocknet. Dies kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen; vorzugsweise wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 50 und 120°C entfernt. Bei der Entfernung des Lösungsmittels kann im übrigen auch im Vakuum gearbeitet werden.

Zur Erzielung eines ausreichenden Löslichkeitsunterschiedes zwischen den bestrahlten und den nicht bestrahlten Schicht- bzw. Folienteilen genügen bei den erfindungsgemäßen Positivresists - bei der Verwendung

einer Quecksilberdampf-Höchst-Drucklampe - in Abhängigkeit von der verwendeten Resistzusammensetzung und der Schichtstärke Belichtungszeiten zwischen 1 und 600 s. Nach dem Belichten werden die belichteten Teile der Schicht bzw. Folie mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler herausgelöst.

Mittels der erfindungsgemäßen Positivresists werden konturenscharfe Bilder, d. h. Reliefstrukturen, erhalten, die durch Tempern in hochwärmebeständige Polybenzoxazole umgewandelt werden. Im allgemeinen werden dabei Temperaturen zwischen 200 und 500°C gewählt. Vorzugsweise erfolgt die Temperung bei einer Temperatur zwischen 300 und 400°C. Der Temperprozeß selbst wird im allgemeinen innerhalb eines Zeitraums von 0,1 bis 8 h durchgeführt, vorzugsweise innerhalb von 1 bis 4 h.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Reliefstrukturen können zur Herstellung von Passivierungsschichten auf Halbleiterbauelementen, von Dünn- und Dickfilmschaltungen, von Lötbeschichtungen auf Mehrlagenschaltungen, von Isolierschichten als Bestandteil von Schichtschaltungen und von miniaturisierten Isolierschichten auf elektrisch leitenden und/oder halbleitenden und/oder isolierenden Basismaterialien, insbesondere im Bereich der Mikroelektronik oder allgemein für die Feinstrukturierung von Substraten, Anwendung finden. Vorzugsweise dienen die hochwärmebeständigen Reliefstrukturen als Masken für Naß- und Trocknätzprozesse, stromlose oder galvanische Metallabscheidung und Aufdampfverfahren sowie als Masken für die Ionenimplantation, darüber hinaus als Isolier- und Schutzschichten in der Elektrotechnik. Diese Reliefstrukturen können ferner vorteilhaft als Orientierungsschichten, beispielsweise in Flüssigkristalldisplays, sowie zur Rasterung von Oberflächen, beispielsweise bei Röntgenschirmen, insbesondere Röntgenbildverstärkern, verwendet werden.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

Darstellung einer Polymer-Vorstufe durch Homo-Polykondensation

10 Gewichtsteile 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure und 20,4 Gewichtsteile Triphenylphosphin werden in 160 Gewichtsteilen Pyridin gelöst und mit 23,3 Gewichtsteilen Hexachlorethan versetzt (vgl. "Macromolecules", Vol. 18 [1985], Seiten 616 bis 622). Nach Ablauf der Reaktion wird die überstehende Pyridinlösung abgetrennt. Das Polymere wird mit ca. 150 Gewichtsteilen Methanol aufgenommen, mit 800 Gewichtsteilen Aceton ausgefällt, abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung werden 5 Gewichtsteile Polymer in 50 Gewichtsteilen Methanol gelöst, in Aceton oder Essigester ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 2

Herstellung einer Reliefstruktur

Eine Resistlösung, bestehend aus 3 Gewichtsteilen des nach Beispiel 1 hergestellten Polymeren und 1,45 Gewichtsteilen Bisnaphthochinon-[1,2]-diazid-(2)-5-sulfonsäureester von β,β -Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan als photoreaktive Komponente, gelöst in 13 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon, wird durch ein 0,8 μm -Filter druckfiltriert. Die fertige Lösung wird dann bei 1000 U/min auf einen mit einem Haftvermittler versehenen Siliciumwafer aufgeschleudert und 15 min bei 80°C getrocknet (Schichtdicke: 3,5 μm). Der beschichtete Siliciumwafer wird mittels einer 350 W-Quecksilberdampf-Höchst-Drucklampe (Leistung: 23 mW/cm²) 10 bis 15 s kontaktbelichtet, 25 s entwickelt (Entwickler: Shipley Microposit 303, im Verhältnis 1 : 7,5 mit Wasser verdünnt) und bei 400°C getempert. Dabei werden feine hochwärmebeständige Strukturen erhalten (< 3 μm).

Beispiel 3

Darstellung einer Polymer-Vorstufe durch Co-Polykondensation

10,8 Gewichtsteile 3,3'-Dihydroxybenzidin, 8,3 Gewichtsteile Isophthalsäure, 7,7 Gewichtsteile 3-Amino-4-hydroxybenzoesäure und 36 Gewichtsteile Triphenylphosphin werden in einem Gemisch aus 110 Gewichtsteilen N,N-Dimethylacetamid und 150 Gewichtsteilen Pyridin gelöst. Der Lösung werden 4 l Hexachlorethan zugegeben, wobei sie sich erwärmt. Nach 3 h wird die Lösung in 1500 Gewichtsteile Methanol getropft, das ausgefallene Produkt wird dann abgesaugt, mit 500 Gewichtsteilen Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4

Herstellung einer Reliefstruktur

5 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 hergestellten Polymeren werden zusammen mit 1,5 Gewichtsteilen der photoreaktiven Komponente entsprechend Beispiel 2 in 15 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon gelöst und durch ein 0,8 μm -Filter druckfiltriert. Die fertige Lösung wird dann auf einen mit einem Haftvermittler versehenen Siliciumwafer aufgeschleudert und 20 min bei 75°C im Umluftofen getrocknet (Schichtdicke: 2,7 μm). Anschließend wird mittels einer 350-W-Quecksilberdampf-Höchst-Drucklampe (Leistung: 23 mW/cm²) 8 bis 10 s kontaktbelichtet, 30 s mit einem kommerziellen Entwickler (AZ 400 der Fa. Hoechst, im Verhältnis 1 : 7,5 mit Wasser verdünnt) entwickelt und mit Wasser abgestoppt (Schichtdicke: 2,2 μm). Nachfolgend wird 1 h bei 170°C, 1 h bei 300°C und 1 h bei 400°C getempert (Schichtdicke: 1,3 μm). Dabei ergeben sich hochwärmebeständige

OS 37 16 629

Reliefstrukturen mit einer Auflösung von 1 µm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

APPLICANT:
JON JAMES
LERNER AND CO. ENGINEERS
P.O. BOX 110
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL (305) 971-1111

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DOCKET NO: UUH-11987
SERIAL NO: _____
APPLICANT: Joerg Haussmann et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100